



TITLE:

Localized Excitons and Band Excitons in Alkali Chloride-Alkali Iodide Solid Solutions(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nagasawa, Nobukata

CITATION:

Nagasawa, Nobukata. Localized Excitons and Band Excitons in Alkali Chloride-Alkali Iodide Solid Solutions. 京都大学, 1970, 理学博士

ISSUE DATE:

1970-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213304>

RIGHT:

氏 名	長 沢 信 方 なが さわ のぶ かた
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 174 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 1 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	Localized Excitons and Band Excitons in Alkali Chloride-Alkali Iodide Solid Solutions (塩化アルカリ-沃化アルカリ固溶体に於ける局所励起子と 帯励起子)

(主 査)
論文調査委員 教 授 中 井 祥 夫 教 授 松 原 武 生 教 授 長 谷 田 泰 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アルカリハライド固溶体における電子系の状態について、古くから知られている励起子の局所性と非局所性との関係を実験的に解明することを意図している。

塩化カリウムに少量の沃素イオンを混入した試料では、母体である塩化カリウムの基礎吸収端の長波長側に孤立した沃素イオンによる数本の吸収帯が観測される。これらは、孤立した沃素イオンに局在した局所励起子による吸収帯であると考えられている。本論文では、塩化カリウム中の沃素イオン濃度を増加させて遂には純粋の沃化カリウムに至る過程での光吸収スペクトルの変化が詳しく調べられている。又、光吸収測定に加えて、局所励起子の緩和による発光の測定も必要に応じて行なっている。同様の測定は、塩化ナトリウムと沃化ナトリウムの固溶体についても行なわれ、両方の系について矛盾のない結果が得られた。

上述のごとき手法により、本研究であらたに確認された結果は次のようなものである。塩化カリウム中の沃素イオン濃度を増加させるに伴ない、孤立した沃素イオンに局在する局所励起子帯の長波長側に新たな吸収帯の成長する現象がみとめられた。本論文ではこの現象を特に詳しく観察し、これが沃素イオン濃度の増加に伴ない、塩化カリウム格子中に沃素イオンによる各種のクラスター（沃素イオン対、三連の沃素イオン等々）が出来ることに依ることが明らかにされている。又、吸収係数の濃度依存性を定量的に解析することによって、得られた吸収スペクトルを各クラスターに依る吸収帯の成分に分解する方法を提案し、それに成功している。これらの研究から、孤立した沃素イオンに局在する局所励起子の他に、沃素イオンのクラスターに局在する励起子の存在が明らかにされた。沃素イオン濃度がある値（～20mol%）に達すると、吸収スペクトルは、その様相が一変し、局所励起子帯の姿は不明瞭となる代りに、むしろ沃化カリウムの基礎吸収スペクトルに見られる非局所励起子帯構造に似たものとなる。本論文では、これを協力現象の一種であるパーコレーションと考えた。即ち、この現象は、この濃度に於いて沃素イオンの有限の大きさを持つクラスターが多数存在する確率より、無限の大きさ（格子全体に拡がった）を持つ大クラス

ターの存在確率が大きくなることに依ると考えた。その為この大クラスター中の沃素の配列について、ある種の周期性が生じ、その電子状態も局在状態よりはむしろ純粋な沃化カリウムにみられる非局在状態を示すと考えた。この濃度を越えるとスペクトルはなめらかに沃化カリウムの基礎吸収スペクトルに移行することがわかった。

この様に本論文では、低濃度では不純物として存在していた沃素イオンが濃度増加に伴いクラスターを作り、電子状態もそれぞれのクラスターに対応した局所性を示すが、やがてある濃度で急に沃素イオンは結晶全体に繋がった構造をなし、その電子状態も非局所的性質を示すことが実験的に明らかにされている。これらの結論は、この研究と時を同じく行なわれた非周期系に於ける励起子帯構造に関する理論的研究から予測されるものと一致する。

さらに本論文では、この様な電子状態の局所性と非局所性に関する問題に加えて、孤立沃素イオンに依る局所励起子吸収の成因についても新たな提案がなされている。すなわち、孤立沃素イオンによる吸収帯は、ワニヤ型励起子類似のものと解釈するよりは沃素イオン準位と母体結晶の連続準位との間の遷移と解釈すべきであるとの推論を行なっている。

論文審査の結果の要旨

この論文は、塩化アルカリと沃化アルカリ固溶体につき、主として塩化カリウムと沃化カリウムの固溶体における基礎吸収を詳しく測定し、それより得られた知見にもとづいて励起子の局在性と非局在性に関する考察を試みている。即ち、申請者は、従来の格子欠陥や不純物による光吸収帯の電子状態と純粋アルカリハライドの非局所励起子のような電子状態との関係に興味をもち、光吸収スペクトルに現われる吸収帯の性質を固溶体の成分比の関数として詳細に追求した。

申請者は、塩化カリウム中の沃素イオンを徐々に増加させた結晶及び蒸着薄膜試料の光吸収を真空紫外領域において測定し、また同時に薄膜試料の厚さを干渉法によって決定することにより、全成分比にわたって吸収係数を求めている。混晶系について吸収係数が測定された例は過去には存在せず、得られたスペクトルの強度を定量的に比較して論ずることがはじめて可能となった点は意義が深い。

この研究で得られた結果は次の通りである。

1. 沃素イオン濃度の増加に伴い、塩化カリウム中の孤立した沃素イオンによる局所励起子の他に、沃素イオンのクラスターに局在する局所励起子の存在が確認されている。この現象は、吸収係数の濃度依存性について定量的に精密な解析をほどこすことにより、濃度に比例して増加する部分の他に、濃度の二乗、又は三乗に比例して増加する部分の存在が確認されたことから結論されたものである。
2. 沃素イオンの濃度が、ある一定の値に達すると、系の励起子は純粋の沃化カリウムでみられる非局所的な励起子に類似した状態となることがわかった。これは、混晶の中において沃素イオンの配列に、ある種の準周期性の生じていることを明示している。この結果は、申請者によってとりあげられた系のみでなく、広く非周期的構造をもつ凝縮系における電子構造の解明について重要な意義を有するものである。
3. 混晶における吸収帯 peak の変化の模様について検討した結果、孤立沃素イオンによる局所励起子の

構造を沃素イオンの正孔準位のスピン軌道分裂によるものであるとの推論を行なっている。この吸収帯については、従来ワニヤ型の局所励起子であるとの考え方にもとづく説明が試みられたこともあるが、申請者は濃度増加に伴う吸収帯の変化を調べた結果、前者のモデルを支持した。

同様な測定はさらに塩化ナトリウムと沃化ナトリウムとの固溶体についてでも行なわれ、上記の結論がこの系においても成立することがたしかめられた。これらの研究結果は、この研究と同時期に行なわれた非周期系における励起子に関する理論的研究によってよく説明できる。

以上の様にこの研究は、電子状態の局所性と非局所性という基本的な問題を実験的に解明することを試みたもので、今後この分野での研究の発展の重要な緒となるものと考えられる。参考論文で得られた結果は、全て主論文にもられた内容や将来の課題を指向する上での予備的な内容と意義を持っており、申請者が今後の物性物理の分野、特に真空紫外領域での光物性の分野において広い知識と独創的な研究能力を持つことを示している。この様に本論文は、過去に得られた知識を十分にふまえた上での独自の方法によって、励起子の問題をより根本的に理解する上で、物性物理学の発展に寄与するところが少なくない。従って、本論文は、理学博士の学位論文として価値があるものと認める。